

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-002903

(43)Date of publication of application : 09.01.2001

(51)Int.Cl.

C08L 67/02

C08J 5/00

C08K 5/353

(21)Application number : 11-170600

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 17.06.1999

(72)Inventor : YAMASHITA TAKASHI

HASEGAWA MARE

HOSHIBA TAKAO

OZAWA CHU

(54) THERMOPLASTIC POLYESTER-BASED RESIN COMPOSITION AND MOLDING USE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition improved in physical properties such as tensile elongation or impact resistance while maintaining the mechanical strength possessed by a recovered thermoplastic polyester-based resin.

SOLUTION: This composition is a polyester-based resin composition comprising a recovered thermoplastic polyester-based resin and a polyfunctional compound having two or more functional groups reactive with hydroxyl groups and/or carboxyl groups. An impact resistance improver other than the polyfunctional compound may be contained in the polyester-based resin composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.02.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-2903

(P2001-2903A)

(43)公開日 平成13年 1 月 9 日(2001. 1. 9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	CFD	C 0 8 J 5/00	CFD 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/353		C 0 8 K 5/353	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21)出願番号	特願平11-170600	(71)出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22)出願日	平成11年 6 月17日(1999. 6. 17)	(72)発明者	山下 隆 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社 クラレ内
		(72)発明者	長谷川 希 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社 クラレ内
		(72)発明者	干場 孝男 新潟県北蒲原郡中条町倉敷町 2 番28号 株 式会社クラレ内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物およびその成形用途

(57)【要約】

【課題】 回収熱可塑性ポリエステル系樹脂が有する機械的強度を保持しながら、引張り伸び、耐衝撃性等の物性を改善させた樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 本発明は、回収熱可塑性ポリエステル系樹脂 (I)、ならびに水酸基および/またはカルボキシル基と反応しうる官能基を2個以上有する多官能性化合物 (II) を含有するポリエステル系樹脂組成物である。このポリエステル系樹脂組成物は、多官能性化合物 (I) 以外の耐衝撃性改良剤 (III) を含有していてもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる成形品から取得された回収熱可塑性ポリエステル系樹脂

(I)、ならびに水酸基および／またはカルボキシル基と反応しうる官能基を 2 個以上有する多官能性化合物 (II) を含有するポリエステル系樹脂組成物。

【請求項 2】 熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる成形品から取得された回収熱可塑性ポリエステル系樹脂

(I)、水酸基および／またはカルボキシル基と反応しうる官能基を 2 個以上有する多官能性化合物 (II)、ならびに該多官能性化合物 (II) 以外の耐衝撃性改良剤 (III) を含有する熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物。

【請求項 3】 耐衝撃性改良剤 (III) がゴム成分である請求項 1 又は 2 記載の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物。

【請求項 4】 耐衝撃性改良剤 (III) であるゴム成分が多層構造重合体粒子である請求項 3 記載の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物からなる成形用材料。

【請求項 6】 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物からなる成形品。

【請求項 7】 熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる成形品から取得された回収熱可塑性ポリエステル系樹脂 (I) を熱溶解成形するに際し、該回収熱可塑性ポリエステル系樹脂 (I) に、水酸基および／またはカルボキシル基と反応しうる官能基を 2 個以上有する多官能性化合物 (II) を添加した後、熱溶解成形を行うことを特徴とする成形品の製造方法。

【請求項 8】 熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる成形品から取得された回収熱可塑性ポリエステル系樹脂 (I) を熱溶解成形するに際し、該回収熱可塑性ポリエステル系樹脂 (I) に、水酸基および／またはカルボキシル基と反応しうる官能基を 2 個以上有する多官能性化合物 (II) ならびに該多官能性化合物 (II) 以外の耐衝撃性改良剤 (III) を添加した後、熱溶解成形を行うことを特徴とする成形品の製造方法。

【請求項 9】 耐衝撃性改良剤 (III) がゴム成分である請求項 8 記載の製造方法。

【請求項 10】 耐衝撃性改良剤 (III) であるゴム成分が多層構造重合体粒子である請求項 9 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、成形品から取得された回収熱可塑性ポリエステル系樹脂を含有する組成物、ならびに該回収熱可塑性ポリエステル系樹脂を用いた成形用材料、成形品および成形品の製造方法に関するものである。さらに詳細には、本発明は、炭酸飲料ボ

トル、醤油の容器、プリン等の容器等に利用されているポリエチレンテレフタレート (PET) 製のボトル、カップ等の熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる成形品から取得された回収熱可塑性ポリエステル系樹脂 (リサイクルポリエステル樹脂) を含有する熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物、該熱可塑性重合体組成物からなる成形用材料および成形品、ならびに該成形品の製造方法に関する。本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物は、回収熱可塑性ポリエステル系樹脂が有する機械的強度及び耐熱性が活かされるのみならず、引張り伸び、耐衝撃性等の物性が改善され、該熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物からなる成形品においてこれらの特長を有効に発揮させることができるため、各種成形品の成形材料として有用である。また、本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物は、良好な耐ドローダウン性を有する、押出し成形に適したものとすることもできる。

【0002】

【従来の技術】現在、PET に代表される熱可塑性ポリエステル系樹脂製のボトルは消費者のニーズにマッチしているために消費生活に密着し、その生産量は膨大なものとなっているが、それに伴いその使用後の処理が問題となっている。一般に使用済みのプラスチック成形品の処理方法としては、焼却処理や埋め立て処分が採用されているが、これらは資源を有効に再利用するものとはいえず、回収された成形品を再加工して再使用するリサイクル処理が社会的に重要になってきている。不要になった熱可塑性ポリエステル系樹脂製ボトルの再利用方法としては、粉碎し溶解紡糸して繊維とし、詰め綿、絨毯等の繊維製品として利用する方法があるが、その方法による再利用量は熱可塑性ポリエステル系樹脂製ボトルの膨大な廃棄量比べて少ないため、他の用途への拡大が望まれている。

【0003】使用済み PET ボトル等のポリエステル製成形品の回収品から取得された回収熱可塑性ポリエステル系樹脂を成形材料として使用した場合、成形用途で通常使用される未使用の熱可塑性ポリエステル系樹脂を使用した場合に比べて、得られる成形品の耐衝撃性が低いという問題があり、その解決手段として、特開平 11-60922 号公報には、回収熱可塑性ポリエステル系樹脂と多層構造重合体粒子 (いわゆるコア／シェルポリマー) からなる樹脂組成物が提案されている。同公報には、該樹脂組成物では、回収熱可塑性ポリエステル系樹脂に由来する良好な機械的強度および耐熱性を保持したうえで耐衝撃性が改良されるため、これらの物性が要求されるパレット等の大型成形品の素材として有用であることが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らが、回収熱可塑性ポリエステル系樹脂を再利用しての成形用途について検討した結果、回収熱可塑性ポリエステル系樹脂が

ら製造した成形品が、通常の未使用熱可塑性ポリエステル系樹脂から製造した成形品と比較して、耐衝撃性の他に引張り伸びも低く、その引張り伸びの不足が用途上の制約となる場合があることを見出した。上記の回収熱可塑性ポリエステル系樹脂と多層構造重合体粒子からなる樹脂組成物では、引張り伸びが幾分向上する傾向はあるものの、その程度はまだ十分とは言えない。

【0005】しかし、本発明の課題のひとつは、回収熱可塑性ポリエステル系樹脂を含有する樹脂組成物であって、該回収熱可塑性ポリエステル系樹脂が有する機械的強度、耐熱性等の良好な性質を保持しながら、該回収熱可塑性ポリエステル系樹脂に不足していた引張り伸び、耐衝撃性等の物性を改善させた樹脂組成物を提供することにある。本発明の他の課題は、回収熱可塑性ポリエステル系樹脂を再利用して製造されたにもかかわらず上記の優れた特長を有する成形品、該成形品を与える成形材料および該成形品の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような状況に鑑み、回収熱可塑性ポリエステル系樹脂を含有する樹脂組成物およびその成形用途について種々検討した結果、(1) 上記の引張り伸び、耐衝撃性等の物性の低下は、使用する回収熱可塑性ポリエステル系樹脂の分子量がすでに低下しているのみならず、回収熱可塑性ポリエステル系樹脂を熱熔融成形に付する期間内に分子量の一層の低下が著しいことに由来するものであること、(2) 回収熱可塑性ポリエステル系樹脂に特定の多官能性化合物を配合することにより、熱熔融成形における熱可塑性ポリエステル系樹脂の分子量低下の抑制または分子量増大が可能となり、得られる成形品の引張り伸び、耐衝撃性等の力学物性が改良されること、および(3) 回収熱可塑性ポリエステル系樹脂に、特定の多官能性化合物とともに耐衝撃性改良剤を配合することにより、耐衝撃性、引張り伸び等の力学物性の改良が一層顕著となること、を見出し、さらに検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0007】本発明は、熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる成形品から取得された回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)、ならびに水酸基および／またはカルボキシ基と反応しうる官能基を2個以上有する多官能性化合物(II)を含有するポリエステル系樹脂組成物である。

【0008】本発明は、上記回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)、上記多官能性化合物(II)および該多官能性化合物(II)以外の耐衝撃性改良剤(III)を含有する熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物である。

【0009】本発明は、上記回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)および上記多官能性化合物(II)を含有する熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物、または、さらに

は上記耐衝撃性改良剤(III)を含有する熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物からなる成形用材料である。

【0010】本発明は、上記回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)および上記多官能性化合物(II)を含有する熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物、または、さらには上記耐衝撃性改良剤(III)を含有する熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物からなる成形品である。

【0011】また本発明は、上記回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)を熱熔融成形するに際し、該回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)に、上記多官能性化合物(II)を添加するか、または上記多官能性化合物(II)および上記耐衝撃性改良剤(III)を添加した後、熱熔融成形を行うことを特徴とする成形品の製造方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下本発明について詳細に説明する。

【0013】本発明における上記回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)は、熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる成形品から回収された熱可塑性ポリエステル系樹脂を意味する。該回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)を取得するための成形品は、熱可塑性ポリエステル系樹脂を少なくとも一部の構成成分として使用して成形された物品であればよい。したがって、回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)を取得するための成形品の由来は特に限定されることなく、ボトル、フィルム等の使用済みの成形品であっても、成形品の製造工程で生じるバリ、耳、不良品等の未使用の成形品であってもよい。

【0014】本発明における回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)は、必ずしも限られるものではないが、例えば、主として1種以上のジカルボン酸単位および1種以上のジオール単位から構成されるポリエステルである。該ジカルボン酸単位の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸ナトリウムなどの芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸；1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；またはそれらのエステル形成性誘導体(メチルエステル、エチルエステルなどの低級アルキルエステル等)などから誘導されるジカルボン酸単位を挙げることができる。また、上記ジオール単位の例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-メチルプロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオールなどの炭素数2~10の脂肪族ジオール；ジエチレングリコール、ポ

リエチレングリコール、ポリ-1, 3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの分子量6000以下のポリアルキレングリコールなどから誘導されるジオール単位を挙げることができる。回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)は、ジカルボン酸単位およびジオール単位の他に、少割合(例えば、全構造単位に基づいて1モル%以下)であれば、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、ピロメリット酸などの3官能以上のモノマーから誘導される構造単位を1種以上有していてもよい。

【0015】したがって、上記回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)には、ポリエチレンテレフタレート(PET)、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位と少量の共重合成分を含むコポリエステル、ポリシクロヘキシルジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等が包含されるが、一般には、PET、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位として少量の共重合成分を含むコポリエステル等のエチレンテレフタレート系ポリエステルが好ましい。なお、本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物を構成する回収熱可塑性ポリエステル系樹脂

(I)は、化学構造上、1種のみであっても、2種以上であってもよい。

【0016】なお、本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物の製造に際して使用する回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)の形態は、特に限定されるものではなく、例えば、フレーク状等の成形品の粉砕物そのものの形状であっても、溶融して製造されたペレット状であってもよい。

【0017】本発明における上記多官能性化合物(II)は、水酸基とは反応しうるがカルボキシル基とは反応しえない官能基、カルボキシル基と反応しうるが水酸基とは反応しえない官能基、ならびに水酸基およびカルボキシル基の両方と反応しうる官能基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を分子中に2個以上有する化合物である。該特定の官能基の1分子あたりの数が0個または1個である場合、回収熱可塑性ポリエステル系樹脂との組成物において引張り伸びおよび耐衝撃性の改良効果が全く発揮されないか、発揮されてもその程度は不十分である。1分子あたりの官能基の個数の上限については厳密に特定されるものではないが、多官能性化合物(II)の1gあたりに含有される官能基の量が、0.0003~0.02モル/gの範囲内であることが好ましい。

【0018】多官能性化合物(II)が有する該官能基としては、例えば、N-アシルラクタム構造を有する基、無水マレイン酸構造を有する基等の水酸基と反応しやすい基；エポキシ基、オキサゾリン構造を有する基、カルボジイミド構造を有する基等のカルボキシル基と反応しやすい基を挙げることができ、多官能性化合物(II)が

2個以上有する官能基は1種のみでもよく、2種以上であってもよい。

【0019】多官能性化合物(II)の分子量は特に限定されるものではないが、一般には、100~20000の範囲内であることが好ましい。

【0020】多官能性化合物(II)の具体例としては、テレフタロイルビスカプロラクタム、イソフタロイルビスカプロラクタム、テレフタロイルビスラウロラクタム、イソフタロイルビスラウロラクタムなどの2個のN-アシルラクタム基を有する化合物；ネオペンチルグリコールグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルなどの2個以上のエポキシ基を有する化合物；フェノールノボラック、o-クレゾールノボラック等のノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型やテトラフェニロールエタン型等の多官能エポキシ樹脂；メチルメタクリレートとグリシジルメタクリレートとの共重合体などのグリシジルアクリレート単位またはグリシジルメタクリレート単位を有するビニル系共重合体；無水マレイン酸変性されたポリエチレン、無水マレイン酸変性されたスチレン系ブロック共重合体などの無水マレイン酸変性された重合体(リアクティブプロセッシング等の手法により無水マレイン酸を用いて後変性することによって製造された重合体)；2, 2'-(1, 3-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-(1, 4-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)などの2個のオキサゾリン構造を有する化合物；ポリ[(2, 4, 6-トリイソプロピルフェニル)カルボジイミド]などの2個以上のカルボジイミド構造を有する化合物などを挙げることができる。本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物を構成する多官能性化合物(II)は、1種のみであっても、2種以上であってもよい。

【0021】本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物において、熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)と多官能性化合物(II)の含有量は、必ずしも限定されるものではなく、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物の使用目的等に応じて適宜設定することができる。例えば、多官能性化合物(II)の含有量を、熱溶解成形中におけるポリエステル分子低下を抑制しうる程度の量に設定すれば、射出成形に適した流動性を保ちつつ、得られる成形品における引張り伸びおよび耐衝撃性等の物性を改良することができる。多官能性化合物(II)の含有量をさらに高めて熱溶解成形中における分子量増大が生じる程度の量に設定すれば、ブロー成形または異形押し出し成形におけるドローダウン現象を防止することができる。ただし、多官能性化合物(II)の含有量が少なすぎると引張り伸び、耐衝撃性等の物性の改善効果が低く、逆に多すぎると熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物の調製時および熱溶解成形時にゲル化等の問題が生じ易くなるので、

一般には、(I) / (II) の重量比において、99.9 / 0.01 ~ 80 / 20 の範囲内であることが好ましく、99.9 / 0.1 ~ 90 / 10 の範囲内であることがより好ましく、99.8 / 0.2 ~ 95 / 5 の範囲内であることが更に好ましい。

【0022】本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物は、上記の熱可塑性ポリエステル系樹脂 (I) と多官能性化合物 (II) を必須の成分として含有し、これらの必須成分を有することにより、熱可塑性ポリエステル系樹脂 (I) 単独の場合と比較して、得られる成形品の引張り伸び、耐衝撃性等の力学物性が改良されるが、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物が該多官能性化合物とは異なる耐衝撃性改良剤 (III) をさらに含有する場合には、耐衝撃性の向上等の上記の改良効果が一層顕著となる。

【0023】上記耐衝撃性改良剤 (III) としては、上記多官能性化合物 (II) とは異なるものであって、熱可塑性ポリエステル系樹脂の耐衝撃性を改良するための添加剤として公知のものであれば、特に限定されることなく使用することができる。耐衝撃性改良剤 (III) は代表的にはゴム成分であり、その例としては、多層構造重合体粒子；オレフィン系樹脂；スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー等の熱可塑性エラストマーなどを挙げることができる。本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物に含有される耐衝撃性改良剤 (III) は、1 種のみでもよく、2 種以上であってもよい。

【0024】本発明においては、上記の耐衝撃性改良剤 (III) の中でも、硬質層を最外層として有し、かつゴム層を内部に有する多層構造重合体粒子を使用することが、得られる熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物における引張り伸び、耐衝撃性等の物性の点から好ましい。なお、ここでいうゴム層および硬質層は、それぞれ、25℃以下のガラス転移温度（以下T_gと称する）を有する重合体層および25℃より高いT_gを有する重合体層として区別される。

【0025】上記の多層構造重合体粒子は、コア/シェルと称されている層構造すなわち、外層により内層が覆われている内層/外層構造を一般的に有し、2層または3層で構成されていても4層以上で構成されていてもよい。2層構造の場合は、ゴム層（中心層）/硬質層（最外層）の構成であり、3層構造の場合は、硬質層（中心層）/ゴム層（中間層）/硬質層（最外層）、ゴム層（中心層）/硬質層（中間層）/硬質層（最外層）またはゴム層（中心層）/ゴム層（中間層）/硬質層（最外層）の構成であり、4層構造の場合は、例えば、ゴム層（中間層）/硬質層（中間層）/ゴム層（中間層）/硬質層（最外層）の構成である。ただし、多層構造重合体粒子は、上記のものに限定されるものではなく、内層が部分的に外層に包まれている態様、内層中または粒子中

に微小空隙（マイクロボイド、ボイド、キャビティーを包含する）を1つ以上有するような態様、内層中または粒子中に微小空隙を1つ以上有し、該空隙が粒子の外側の空間と連結する通路を1つ以上有する態様等をも包含する。なお、本明細書において用いられる用語「粒子」は、高分子化学において用語「粒子」が一般的に有する概念を完全に包含している。

【0026】上記多層構造重合体粒子のゴム層を構成する重合体については、T_gが25℃以下の温度となる限りにおいて特に規制されないが、好ましい重合体としては、例えば、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ブタジエン-イソブレン共重合体、ポリクロロブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-イソブレン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル-イソブレン共重合体などの共役ジエン系重合体；該共役ジエン系重合体の水素添加物；エチレン-プロピレン共重合体などのオレフィン系ゴム；ポリアクリル酸エステルなどのアクリル酸ゴム；ポリオルガノシロキサン；熱可塑性エラストマー；エチレン系アイオノマー共重合体などが挙げられ、これらは1種または2種以上で使用される。中でも、アクリル系ゴム、共役ジエン系重合体または共役ジエン系共重合体の水素添加物が好ましい。

【0027】上記のアクリル系ゴムを形成させる重合で用いられるアクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル等のアクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。これらの中でも、アクリル酸ブチルまたはアクリル酸2-エチルヘキシルが好ましい。

【0028】上記のアクリル酸ゴムまたは上記の共役ジエン系重合体を製造するための、主としてアクリル酸エステルおよび/または共役ジエン系化合物からなる単量体系の重合において、必要に応じて、これらの主成分に加えて、他の単官能性の重合性単量体を共重合させることができる。共重合させうる他の重合性単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸ナフチル、メタクリル酸イソボルニル等のメタクリル酸エステル；スチレン、α-メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル等が挙げられる。これらの他の単官能性の重合性単量体の量は、ゴム層を形成する重合性単量体全体の20重量%以下であることが望ましい。

【0029】上記多層構造重合体粒子の一部を構成するゴム層は、ゴム弾性を発現させるために架橋した分子鎖

構造を有していることが好ましく、またゴム層の分子鎖とそれに隣接する層中の分子鎖が化学結合によりグラフトされてもよい。そのためには、ゴム層を形成させるための単量体系の重合において、少量の多官能性の重合性単量体を架橋剤またはグラフト剤として併用することが望ましい場合がある。

【0030】多官能性の重合性単量体は、分子内に炭素-炭素間二重結合を2個以上有する単量体であり、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸等の不飽和カルボン酸とアリルアルコール、メタクリルアルコール等の不飽和アルコールまたはエチレングリコール、ブタンジオール等のグリコールとのエステル；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、マレイン酸等のジカルボン酸と前記の不飽和アルコールとのエステルなどが包含され、具体的にはアクリル酸アリル、アクリル酸メタリル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸メタリル、桂皮酸アリル、桂皮酸メタリル、マレイン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、ジビニルベンゼン、エチレングリコール（メタ）アクリレート、ブタンジオール（メタ）アクリレート、ヘキサジオール（メタ）アクリレート等が例示される。なお、前記の用語「ジ（メタ）アクリレート」は、「ジアクリレート」と「ジメタクリレート」との総称を意味する。多官能性の重合性単量体は、単独でも、複数種を組み合わせても用いることができる。これらの中でも、ブタンジオールジアクリレート、ヘキサジオールアクリレート、メタクリル酸アリルなどが好ましく用いられる。ただし、多官能性の重合性単量体を使用する場合、多官能性の重合性単量体の量が多すぎると、多層構造重合体粒子におけるゴムとしての性能を低下させ、ひいては得られる熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物の耐衝撃性改善効果が少なくなることがあるので、多官能性の重合性単量体の使用量は、ゴム層を形成する重合性単量体全体の10重量%以下に止めることが好ましい。なお、共役ジエン系化合物を主成分とする重合性単量体を用いる場合には、それ自体が架橋点あるいはグラフト点として機能するため、必ずしも多官能性の重合性単量体を併用しなくてもよい。

【0031】上記多層構造重合体粒子における硬質層を構成する重合体は、T_gが25℃より高い温度となる限りにおいて特に限定されるものではないが、硬質層を形成させるために使用される重合性単量体として一般的なものは、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸ナフチル、メタクリル酸イソボニル等のメタクリル酸エ

ステル；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル等である。これらの重合性単量体の中でも、メタクリル酸メチルもしくはスチレンを単独で、またはその一方を主成分とする2種以上のラジカル重合性単量体の組み合わせの形で使用するのが好ましい。

【0032】上記多層構造重合体粒子におけるゴム層の含量は、必ずしも限定されるものではないが、20～95重量%の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは50～90重量%の範囲内である。ゴム層を形成する重合体部分の量が少なすぎると柔軟性が不足し、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物にした場合における耐衝撃性改善効果が少ない。また、最外層を形成する硬質重合体の量が少なすぎると、多層構造重合体粒子のハンドリング性および回収熱可塑性ポリエステル系樹脂（I）と溶融混練するときの粒子の分散性が低下する。

【0033】なお、本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物が耐衝撃性改良剤（III）としてが多層構造重合体粒子を含有する場合、樹脂組成物中における多層構造重合体粒子の分散状態は必ずしも限定されるものではなく、個々の粒子が完全に独立した形態で均一に分散している状態、複数個の粒子が相互に凝集してなる凝集粒子の形態で均一に分散している状態、これらの状態が共存している状態などのいずれでもよい。ただし、耐衝撃性が特に良好となる点において、少なくとも大半の多層構造重合体粒子が、0.03～1 μ mの範囲内の粒子径を有する粒子の状態での熱可塑性ポリエステル系樹脂相中に均一に分散していることが好ましい。

【0034】上記多層構造重合体粒子を製造するための重合法について特に制限はなく、例えば、通常の乳化重合に準拠することにより、球状の多層構造重合体粒子を容易に得ることができる。乳化重合法においては、公知の手段に従って、オクチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン等の連鎖移動剤を必要に応じて用いることができる。なお、乳化重合後、ポリマーラテックスからの多層構造重合体粒子の分離取得は公知の方法に従って、例えば凝固乾燥によって行うことができる。この際、得られる多層構造重合体粒子の平均粒子径について特に制限されないが、粒子径が小さすぎると多層構造重合体粒子のハンドリング性が低下し、逆に大きすぎると熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物の製造に使用した場合における耐衝撃性改善効果が少なくなるため、平均粒子径は0.02～2 μ mの範囲内とすることが好ましく、0.05～1.0 μ mの範囲内とすることがより好ましい。また、製造される多層構造重合体粒子の形態については、特に限定されるものではなく、例えば、相互に最外層部分で融着した状態のペレット状でもよく、パウダー状またはグラニュー状でもよく、いずれの場合であっても本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物の製造に使用可能である。

11

【0035】本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物が上記の耐衝撃性改良剤(III)を含有する場合における耐衝撃性改良剤(III)の含有量については、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物における耐衝撃性、耐熱性および機械的強度の点から、〔回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)と多官能性化合物(II)との合計重量〕／〔多層構造重合体粒子(III)の重量〕の比において、99/1～50/50の範囲内となるようにすることが好ましく、耐衝撃性、引張り伸び、耐熱性および機械的強度のバランスが特に良好となる点からは98/2～70/30重量部の範囲となるようにすることがより好ましい。

【0036】本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物は、必要に応じて、酸化防止剤、熱分解防止剤、紫外線吸収剤、結晶化促進剤、着色剤、難燃剤、補強剤、充填剤、離型剤、可塑剤、帯電防止剤、加水分解防止剤、接着助剤、粘着剤、上記ポリマー成分(回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)、耐衝撃性改良剤(III)等)を除く他のポリマー(例えば、未使用のPETなどの未使用の熱可塑性ポリエステル系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類；ポリスチレン；ABS；ポリカーボネートなど)、ポリエステル系樹脂同士の間またはポリエステル系樹脂とポリカーボネート系樹脂との間のエステル交換反応を抑制するリン系化合物に代表されるエステル交換抑制剤などの任意成分を、1種または2種以上含有していてもよい。

【0037】本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物は、回収熱可塑性ポリエステル樹脂(I)と多官能性化合物(II)と所望により他の成分(耐衝撃性改良剤(III)等)を、所定割合で溶融条件下に混合することによって製造することができる。溶融条件下での混合のために使用する各成分の形態は特に限定されることなく、例えば、回収熱可塑性ポリエステル樹脂(I)については粉砕物、ペレット等の形態のものを使用することができ、また多層構造重合体粒子についてはペレット状、パウダー状、グラニュー状等の形態のものを使用することができる。

【0038】上記の溶融混合の工程数は限定されるものではなく、各成分を一段階で溶融混合する方法、回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)の一部を多官能性化合物(II)および所望により他の成分(耐衝撃性改良剤(III)、未使用の熱可塑性ポリエステル系樹脂等)と溶融混合してマスターバッチを製造し、次いで該マスターバッチを回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)の残部および所望により他の成分(未使用の熱可塑性ポリエステル系樹脂等)と溶融混合することからなる方法、多官能性化合物(II)を回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)以外の樹脂成分(未使用の熱可塑性ポリエステル系樹脂等)および所望により他の成分(耐衝撃性改良剤(III)等)と溶融混合してマスターバッチを製造し、

12

次いで該マスターバッチを回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)および所望により他の成分(未使用の熱可塑性ポリエステル系樹脂等)と溶融混合することからなる方法などを採用することができる。上記の溶融混合物は、ペレット状等の任意形状で一旦取り出した後、各種成形に供することもできるが、溶融状態のまま直接各種成形に供してもよい。上記のマスターバッチを用いる方法は、マスターバッチと回収熱可塑性ポリエステルの粉砕物(I)とのドライブレンド物を射出成形機等の所望の成形機に供給して成形品を直接的に製造する場合には好適である。また、耐衝撃性改良剤(III)として多層構造重合体粒子を使用する場合には、マスターバッチを用いる方法が、多層構造重合体粒子の分散性をより向上させやすいため、耐衝撃性の改善効果を発揮させる上で望ましいことがある。

【0039】上記の溶融混合方法としては特に制限はなく、熱可塑性樹脂の熱溶融混合のために用いられている公知の方法を用いることができる。溶融混合用の装置については、具体的には、加熱ロール機、加熱ニーダー機、スクリュウ型押出し機等を使用することができ、例えば、スクリュウ型押出し機を用いた場合には240～300℃の範囲内の温度で溶融混練をすることができる。

【0040】本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物は、熱溶融成形、加熱加工、溶融紡糸等が可能であり、熱可塑性ポリエステル系樹脂やその組成物に対して一般に採用されている成形方法、成形装置、加工方法等で、成形、加工等を行うことができ、例えば、押出し成形、射出成形、ブロー成形、カレンダー成形、注型成形、プレス成形などの成形方法によって、任意の形状や寸法を有する、シート、フィルム、板、ベルト、ロール、カールコード、ホース、チューブ、防振材、制振材、機械部品、自動車部品、電気・電子部品、スポーツ用品に使用可能な成形品を製造することができる。また、本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物は、溶融紡糸方法、溶融紡糸装置等を用いて紡糸を行うこともでき、それによって任意の形状や寸法を有する繊維を製造することができる。

【0041】上記のうちでも、成形品において、該熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物に由来する、引張り強度、引張り伸び、耐衝撃性、耐熱性等の物性における優れた特長が特に効果的に発揮される。成形品は、本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物を、熱溶融成形し、次いで必要に応じて加熱加工することによって製造することができる。したがって、成形品の製造方法に着目すると、回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)を熱溶融成形するに際し、回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)に多官能性化合物(II)および所望により他の成分(耐衝撃性改良剤(III)等)を添加した後、熱溶融成形を行うという工程を経ることになる。

【0042】

【実施例】次に本発明の実施例を示すが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、実施例における物性値測定および成形品評価は次に示す方法で行った。

【0043】多層構造重合体粒子の粒子径：多層構造重合体粒子の粒子径については、レーザー粒径解析装置（大塚電子社製「PAR-111」）を用いて、動的光散乱法により平均値を測定した。

【0044】ノッチ付きIzod耐衝撃性の評価：射出成形機（日精樹脂工業株式会社製FS-80）を用い、シリンダー温度275℃および金型温度40℃の条件下で耐衝撃性試験用試験片（寸法：64mm×12.7mm×3.2mm）を作製した。この試験片を用い、JIS K7110に準じて、23℃でノッチ付アイゾット衝撃値（単位：kJ/m²）の測定を行なった。

【0045】引張破断伸びおよび引張降伏強度の測定：射出成形機（日精樹脂工業株式会社製FS-80）を用い、シリンダー温度275℃および金型温度40℃の条件下で引張試験用試験片（JIS1号ダンベル）を作製した。この試験片を用い、JIS K7113に準じて引張破断伸び（単位：%）および引張降伏強さ（単位：MPa）を測定した。

【0046】樹脂組成物の熔融粘度：（株）東洋精機製キャピログラフICを用いて、樹脂温度270℃での剪断速度121.6sec⁻¹における熔融粘度（単位：Pa・s）を測定した。

【0047】ガラス転移温度：DSC（メトラー社製「TA-4000」）を用い、昇温速度10℃/minの条件で測定した。

【0048】回収熱可塑性ポリエステル系樹脂の固有粘度：回収熱可塑性ポリエステル系樹脂（回収ポリエチレンテレフタレート）のサンプル1gをヘキサフルオロイソプロパノール100mlに溶解して、30℃で測定した。

【0049】耐ドローダウン性（押出し成形性）評価 小型二軸押出し機（（株）東洋精機製2D1530）を用いて、幅30mm×厚さ1mmのシートを押出し成形性を評価した。押し出されたシートについて耐ドローダウン性および形状保持性を目視で観察し、押出し成形性の評価を以下のように行った。。

○：耐ドローダウン性に優れ、形状保持性（押出されるシートにおける形状の均一性）に優れる。

△：耐ドローダウン性または形状保持性に劣る。

×：耐ドローダウン性に著しく劣り、連続的にシート状に押出すことができない。

【0050】参考例1（多層構造重合体粒子（A-1）の製造例）

オートクレーブに蒸留水200重量部、乳化剤としてオレイン酸ナトリウム4.0重量部、ロンガリット（ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート）0.267

重量部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.13重量部および硫酸第一鉄7水和物0.008重量部を仕込み、窒素で雰囲気置換をしながら攪拌下で50℃に昇温した。30分後にブタジエン80重量部を加え、さらに30分間、この温度を保持しながら攪拌を続けた。次いで、同温度で、クメンハイドロパーオキシド0.1重量部を加えて重合を開始させた。4時間後、ガスクロマトグラフィーで単量体がすべて消費されたことを確認した。このようにして重合体ラテックスを得た。次に、得られた重合体ラテックスを、窒素雰囲気下に、攪拌翼、冷却管および滴下ロートを装着した重合器に移し、70℃に昇温した。さらに、ペルオキシ二硫酸カリウム0.1重量部を加えた後、メタクリル酸メチル20重量部およびアクリル酸メチル5重量部の混合物を滴下ロートより2時間かけて滴下した。滴下終了後、70℃で、さらに30分間攪拌下に反応を続け、単量体が消費されたことを確認して重合を終了させた。このようにして得られたラテックスにおける粒子径は0.15μmであった。得られたラテックスを-20℃に24時間冷却して凝集させた後、凝集物を取り出し、80℃の熱水で3回洗浄し、さらに50℃で2日間減圧乾燥して、多層構造重合体粒子（A-1）を得た。得られた多層構造重合体粒子（A-1）は、ブタジエンゴム（T_g=-102℃）を主成分とする内層を有し、メタクリル酸メチルとアクリル酸メチルの共重合体（T_g=1.05℃）を硬質最外層とする粒子径0.15μmのコアシェル型2層構造の粒子であった。

【0051】参考例2（多層構造重合体粒子（A-2）の製造例）

攪拌翼、冷却管および滴下ロートを装着した重合器に、窒素雰囲気下で、蒸留水600重量部、乳化剤としてラウリルサルコシン酸ナトリウム0.168重量部およびステアリン酸ナトリウム2.1重量部を加え、70℃に加熱して均一に溶解させた。次いで、同温度において、アクリル酸ブチル150重量部および多官能性の重合性単量体としてメタクリル酸アリル1.5重量部を加え、30分間攪拌した後、ペルオキシ二硫酸カリウム0.15重量部を加えて重合を開始させた。4時間後、ガスクロマトグラフィーで各単量体がすべて消費されたことを確認した。このようにして、共重合体ラテックスを得た。次いで、重合器中の共重合ラテックスにペルオキシ二硫酸カリウム0.3重量部を加えた後、メタクリル酸メチル50重量部を滴下ロートにより2時間かけて滴下した。滴下終了後、70℃で、さらに30分間攪拌下に反応を続け、単量体が消費されたことを確認して重合を終了させた。このようにして得られたラテックスにおける粒子径は0.23μmであった。得られたラテックスを-20℃に24時間冷却して凝集させた後、凝集物を取り出し、80℃の熱水で3回洗浄し、さらに50℃で2日間減圧乾燥して、多層構造重合体粒子（A-2）を得

た。得られた多層構造重合体粒子 (A-2) は、アクリル酸ブチルを主成分とするアクリル系ゴム ($T_g = -54^\circ\text{C}$) を内層とし、ポリメタクリル酸メチル ($T_g = 105^\circ\text{C}$) を硬質最外層とする粒子径 $0.23\mu\text{m}$ のコアシェル型 2 層構造の粒子であった。

【0052】参考例 3 (回収熱可塑性ポリエステル系樹脂の製造例)

分別回収された、一般消費者にて使用された飲料用等の PET ボトルを主体とする使用済みボトル群から、X 線を用いて他の素材のボトルを除いた。次に、得られた PET ボトル群を弱アルカリ性水溶液および水にて洗浄した後、湿式粉碎に付した。さらに比重差を利用してポリエチレンテレフタレート以外の樹脂片や金属片を分離することによって、PET ボトルの粉碎物を得た。得られた粉碎物の形状は、平均径が 5.0mm 、平均厚みが $300\mu\text{m}$ のフレーク状であった。また、粉碎物の形態で回収されたポリエチレンテレフタレート (以下、R-PET と称する) の固有粘度は 0.75dl/g であった。

【0053】実施例 1

予備乾燥を行ったフレーク状の R-PET と 2, 2' - (1, 3-フェニレン) - ビス (2-オキサゾリン) (1, 3-PBO; 三国製薬株式会社製) とを 99.8 : 0.2 の重量比でドライブレンドし、二軸押出機 (株) 日本製鋼所製 TEX44C) に供給して 270°C で溶融混練した後ストランド状に押出し、切断して、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物のペレットを製造した。得られたペレットを用いて溶融粘度測定および耐ドロウダウン性試験を行うとともに、射出成形機を用いて試験片を作製し各種試験を行った。得られた結果を下記の表 1 に示す。

【0054】実施例 2

実施例 1 において 1, 3-PBO の代りに、それと同じ

重量割合のテレフタロイロビスカプロラクタム (TL; 松本油脂製) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物のペレットを製造し、溶融粘度測定および耐ドロウダウン性試験を行うとともに、射出成形機を用いて試験片を作製し各種試験を行った。得られた結果を下記の表 1 に示す。

【0055】実施例 3

実施例 1 において R-PET と 1, 3-PBO との重量比を 99.8 : 0.2 から 98.5 : 1.5 に変更した以外は実施例 1 と同様にして、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物のペレットを製造し、溶融粘度測定および耐ドロウダウン性試験を行うとともに、射出成形機を用いて試験片を作製し各種試験を行った。得られた結果を下記の表 1 に示す。

【0056】実施例 4

実施例 1 において R-PET : TL の重量比を 99.8 : 0.2 から 98.5 : 1.5 に変更した以外は実施例 1 と同様にして、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物のペレットを製造し、溶融粘度測定および耐ドロウダウン性試験を行うとともに、射出成形機を用いて試験片を作製し各種試験を行った。得られた結果を下記の表 1 に示す。

【0057】実施例 5

実施例 1 において R-PET と 1, 3-PBO と TL とを 99 : 0.5 : 0.5 の重量比でドライブレンドしたものを二軸押出機に供給した以外は実施例 1 と同様にして、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物のペレットを製造し、溶融粘度測定および耐ドロウダウン性試験を行うとともに、射出成形機を用いて試験片を作製し各種試験を行った。得られた結果を下記の表 1 に示す。

【0058】

【表 1】

【0059】実施例6

予備乾燥を行ったフレーク状のR-PETと1, 3-PBOと多層構造重合体粒子(A-1)を94:1:5の重量比でドライブレンドし、二軸押出機(株)日本製鋼所製TEX44C)に供給して270℃で熔融混練した後ストランド状に押出し、切断して、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物のペレットを製造した。得られたペレットを用いて熔融粘度測定および耐ドロウダウン性試験を行うとともに、射出成形機を用いて試験片を作製し各種試験を行った。得られた結果を下記の表2に示す。

【0060】実施例7

実施例6においてR-PET:1, 3-PBO:多層構造重合体粒子(A-1)の重量比を94:1:5から89:1:10に変更した以外は実施例6と同様にして、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物のペレットを製造し、熔融粘度測定および耐ドロウダウン性試験を行うとともに、射出成形機を用いて試験片を作製し各種試験を行った。得られた結果を下記の表2に示す。

【0061】実施例8

実施例6において、1, 3-PBOの代りにそれと同じ重量割合のTLを使用し、かつ多層構造重合体粒子(A-1)の代りにそれと同じ重量割合の多層構造重合体粒子(A-2)を使用した以外は実施例6と同様にして、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物のペレットを製造し、熔融粘度測定および耐ドロウダウン性試験を行うとともに、射出成形機を用いて試験片を作製し各種試験を行った。得られた結果を下記の表2に示す。

【0062】実施例9

実施例8においてR-PET:TL:多層構造重合体粒子(A-2)の重量比を94:1:5から89:1:10に変更した以外は実施例8と同様にして、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物のペレットを製造し、熔融粘度測定および耐ドロウダウン性試験を行うとともに、射出成形機を用いて試験片を作製し各種試験を行った。得られた結果を下記の表2に示す。

【0063】実施例10

実施例8においてR-PET:TL:多層構造重合体粒子(A-2)の重量比を94:1:5から79:1:2

0に変更した以外は実施例8と同様にして、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物のペレットを製造し、熔融粘度測定および耐ドロウダウン性試験を行うとともに、射出成形機を用いて試験片を作製し各種試験を行った。得られた結果を下記の表2に示す。

【0064】実施例11

予備乾燥を行ったフレーク状のR-PET、メチルメタクリレート(MMA)とグリシジルメタクリレート(GMA)との共重合体(MMA/GMAの重量比=80/20、数平均分子量=50000)および多層構造重合体粒子(A-2)を85:5:10の重量比でドライブレンドし、二軸押出機(株)日本製鋼所製TEX44C)に供給して270℃で熔融混練した後ストランド状に押出し、切断して、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物のペレットを製造した。得られたペレットを用いて熔融粘度測定および耐ドロウダウン性試験を行うとともに、射出成形機を用いて試験片を作製し各種試験を行った。得られた結果を下記の表2に示す。

【0065】実施例12

予備乾燥を行ったペレット状の未使用ポリエチレンテレフタレート(固有粘度=0.75dl/g)とTLと多層構造重合体粒子(A-1)を47.5:5:47.5の重量比でドライブレンドし、二軸押出機(株)日本製鋼所製TEX44C)に供給して270℃で熔融混練した後ストランド状に押出し、切断して、TLと多層構造重合体粒子(A-1)を含有するマスターバッチを得た。得られたマスターバッチと、予備乾燥を行ったフレーク状のR-PETを、20:80の重量比でドライブレンドした。このドライブレンド物を上記の耐ドロウダウン性試験に準じて小型二軸押出機に供給し、その耐ドロウダウン性を評価した。また、ドライブレンド物を所定の射出成形に付して上記の引張り試験用試験片および耐衝撃性試験用試験片を作製し、それぞれに試験を行った。さらに、射出成形された試験片からペレット状の熔融粘度測定用試料を切り出し、熔融粘度測定を行った。得られた結果を下記の表2に示す。

【0066】

【表2】

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
回収ポリエ ステル系 樹脂	R-PET	94	89	94	89	79	85	80
耐衝撃性 改良剤	1,3-PBO	1	1					
	TL			1	1	1		1
	PMMA-GMA 共 重合体						5	
多層構造 重合体粒子	A-1	5	10					9.5
	A-2			5	10	20	10	
他の成分	未使用 PET							9.5
評 価	引張り降伏 強度 (MPa)	49	41	48	42	30	45	42
	引張り破断 伸び (%)	186	260 以上	163	260 以上	260 以上	211	260 以上
	Izod 衝撃値 (KJ/m ²)	8.1	10.9	8.8	11.2	20.5	9.9	12
	熔融粘度 (Pa·s)	774	822	807	898	1022	1248	977
	耐ドロワー ダウン性	○	○	○	○	○	○	○

【0067】比較例 1

予備乾燥を行ったフレーク状の R-PET をそのまま二軸押出機 (株) 日本製鋼所製 TEX44C) に供給して 270℃ で熔融混練した後ストランド状に押出し、切断して、熱可塑性ポリエステル系樹脂のペレットを製造した。得られたペレットを用いて熔融粘度測定および耐ドロワーダウン性試験を行うとともに、射出成形機を用いて試験片を作製し各種試験を行った。得られた結果を下記の表 3 に示す。

【0068】比較例 2

予備乾燥を行ったフレーク状の R-PET と多層構造重合体粒子 (A-1) を 95 : 5 の重量比でドライブレンドし、二軸押出機 (株) 日本製鋼所製 TEX44C) に供給して 270℃ で熔融混練した後ストランド状に押出し、切断して、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物の

ペレットを製造した。得られたペレットを用いて熔融粘度測定および耐ドロワーダウン性試験を行うとともに、射出成形機を用いて試験片を作製し各種試験を行った。得られた結果を下記の表 3 に示す。

【0069】比較例 3

比較例 2 において R-PET : 多層構造重合体粒子 (A-1) の重量比を 95 : 5 から 90 : 10 に変更した以外は比較例 2 と同様にして、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物のペレットを製造し、熔融粘度測定および耐ドロワーダウン性試験を行うとともに、射出成形機を用いて試験片を作製し各種試験を行った。得られた結果を下記の表 3 に示す。

【0070】

【表 3】

21

22

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
回収ポリエステル系樹脂	R-PET	100	95	90
多層構造重合体粒子	A-1	0	5	10
評 価	引張り降伏強度 (MPa)	53	48	42
	引張り破断伸び (%)	65	71	88
	Izod 衝撃値 (KJ/m ²)	2.2	3.4	5.5
	溶融粘度 (Pa·s)	231	266	305
	耐ドロダウン性	×	×	×

【0071】

【発明の効果】本発明によれば、回収された熱可塑性ポリエステル系樹脂を使用するにもかかわらず、引張り強度のみならず、引張り伸び、耐衝撃性等の力学物性にも優れた熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物が提供される。該熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物は、適度な溶融粘度を有し成形性も良好であり、回収された熱可塑性ポリエステル系樹脂に不足している押出し成形性を改善することも可能である。該熱可塑性ポリエステル系樹脂

20

組成物から得られる成形品は、引張り強度、引張り伸び、耐衝撃性等の諸力学物性に優れる。したがって、該熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物は成形材料として有用であり、射出成形、押出し成形、ブロー成形、異形押出し成形等の各種の成形に供し、小型成形品（日用品等）から大型成形品に至るまでの各種の成形品を安定に成形することが可能となる。以上のとおり、本発明によれば、回収熱可塑性ポリエステル系樹脂の利用範囲を大幅に拡大することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 小沢 宙

新潟県北蒲原郡中条町倉敷町 2 番 28 号 株
式会社クラレ内

F ターム(参考) 4F071 AA10 AA42 AA44 AC06 AC11
AC12 AF14 AF23 AF45 AH04
AH07 AH12 AH17 AH19 BA01
BB01 BB03 BB04 BB05 BB06
BB13 BC01 BC03 BC04 BC05
BC07
4J002 AC00Y BB00Y BB09X BC02Y
BG00Y BG02X BH02X BN13Y
BP00X CC04X CD06X CD17X
CF00W CF00Y EL026 EU016
EU226 FA08Y FD20Y FD207

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第3区分
【発行日】平成18年3月30日(2006.3.30)

【公開番号】特開2001-2903(P2001-2903A)
【公開日】平成13年1月9日(2001.1.9)
【出願番号】特願平11-170600
【国際特許分類】

C O 8 L 67/02 (2006.01)
C O 8 J 5/00 (2006.01)
C O 8 K 5/353 (2006.01)

【F I】

C O 8 L 67/02
C O 8 J 5/00 C F D
C O 8 K 5/353

【手続補正書】

【提出日】平成18年2月10日(2006.2.10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる成形品から取得された回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)、ならびに水酸基および／またはカルボキシル基と反応しうる官能基を2個以上有する多官能性化合物(II)を含有する熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物。

【請求項2】 熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる成形品から取得された回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)、水酸基および／またはカルボキシル基と反応しうる官能基を2個以上有する多官能性化合物(II)、ならびに該多官能性化合物(II)以外の耐衝撃性改良剤(III)を含有する熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物。

【請求項3】 耐衝撃性改良剤(III)がゴム成分である請求項2記載の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物。

【請求項4】 耐衝撃性改良剤(III)であるゴム成分が多層構造重合体粒子である請求項3記載の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物からなる成形用材料。

【請求項6】 請求項1～4のいずれか1項に記載の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物からなる成形品。

【請求項7】 熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる成形品から取得された回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)を熱溶解成形するに際し、該回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)に、水酸基および／またはカルボキシル基と反応しうる官能基を2個以上有する多官能性化合物(II)を添加した後、熱溶解成形を行うことを特徴とする成形品の製造方法。

【請求項8】 熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる成形品から取得された回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)を熱溶解成形するに際し、該回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)に、水酸基および／またはカルボキシル基と反応しうる官能基を2個以上有する多官能性化合物(II)ならびに該多官能性化合物(II)以外の耐衝撃性改良剤(III)を添加した後、熱溶解成形を行うことを特徴とする成形品の製造方法。

【請求項 9】 耐衝撃性改良剤（I I I）がゴム成分である請求項 8 記載の製造方法

【請求項 10】 耐衝撃性改良剤（I I I）であるゴム成分が多層構造重合体粒子である請求項 9 記載の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、成形品から取得された回収熱可塑性ポリエステル系樹脂を含有する組成物、ならびに該回収熱可塑性ポリエステル系樹脂を用いた成形用材料、成形品および成形品の製造方法に関するものである。さらに詳細には、本発明は、炭酸飲料ボトル、醤油の容器、プリン等の容器等に利用されているポリエチレンテレフタレート（PET）製のボトル、カップ等の熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる成形品から取得された回収熱可塑性ポリエステル系樹脂（リサイクルポリエステル樹脂）を含有する熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物、該熱可塑性樹脂組成物からなる成形用材料および成形品、ならびに該成形品の製造方法に関する。

本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物は、回収熱可塑性ポリエステル系樹脂が有する機械的強度及び耐熱性が活かされるのみならず、引張り伸び、耐衝撃性等の物性が改善され、該熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物からなる成形品においてこれらの特長を有効に発揮させることができるため、各種成形品の成形材料として有用である。また、本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物は、良好な耐ドロウダウン性を有する、押出し成形に適したものとすることもできる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

本発明は、熱可塑性ポリエステル系樹脂からなる成形品から取得された回収熱可塑性ポリエステル系樹脂（I）、ならびに水酸基および／またはカルボキシル基と反応しうる官能基を 2 個以上有する多官能性化合物（II）を含有する熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物である。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

したがって、上記回収熱可塑性ポリエステル系樹脂（I）には、ポリエチレンテレフタレート（PET）、エチレンテレフタレートを主たる繰返し単位として少量の共重合成分を含むコポリエステル、ポリシクロヘキシルジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等が包含されるが、一般には、PET、エチレンテレフタレートを主たる繰返し単位として少量の共重合成分を含むコポリエステル等のエチレンテレフタレート系ポリエステルが好ましい。なお、本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物を構成する回収熱可塑性ポリエステル系樹脂（I）は、化学構造上、1 種のみであっても、2 種以上であってもよい。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物において、回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)と多官能性化合物(II)の含有量は、必ずしも限定されるものではなく、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物の使用目的等に応じて適宜設定することができる。例えば、多官能性化合物(II)の含有量を、熱溶融成形中におけるポリエステルの分子低下を抑制しうる程度の量に設定すれば、射出成形に適した流動性を保ちつつ、得られる成形品における引張り伸びおよび耐衝撃性等の物性を改良することができる。多官能性化合物(II)の含有量をさらに高めて熱溶融成形中における分子量増大が生じる程度の量に設定すれば、ブロー成形または異形押出し成形におけるドロダウン現象を防止することができる。ただし、多官能性化合物(II)の含有量が少なすぎると引張り伸び、耐衝撃性等の物性の改善効果が低く、逆に多すぎると熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物の調製時および熱溶融成形時にゲル化等の問題が生じ易くなるので、一般には、(I)/(II)の重量比において、 $99.99/0.01 \sim 80/20$ の範囲内であることが好ましく、 $99.9/0.1 \sim 90/10$ の範囲内であることがより好ましく、 $99.8/0.2 \sim 95/5$ の範囲内であることが更に好ましい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物は、上記の回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)と多官能性化合物(II)を必須の成分として含有し、これらの必須成分を有することにより、回収熱可塑性ポリエステル系樹脂(I)単独の場合と比較して、得られる成形品の引張り伸び、耐衝撃性等の力学物性が改良されるが、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物が該多官能性化合物とは異なる耐衝撃性改良剤(III)をさらに含有する場合には、耐衝撃性の向上等の上記の改良効果が一層顕著となる。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

上記のアクリル酸ゴムまたは上記の共役ジエン系重合体を製造するための、主としてアクリル酸エステルおよび/または共役ジエン系化合物からなる単量体系の重合において、必要に応じて、これらの主成分に加えて、他の単官能性の重合性単量体を共重合させることができる。共重合させうる他の重合性単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸ナフチル、メタクリル酸イソボルニル等のメタクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル等が挙げられる。これらの他の単官能性の重合性単量体の量は、ゴム層を形成する重合性単量体全体の20重量%以下であることが望ましい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0033

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0033】

なお、本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物が耐衝撃性改良剤（III）として多層構造重合体粒子を含有する場合、樹脂組成物中における多層構造重合体粒子の分散状態は必ずしも限定されるものではなく、個々の粒子が完全に独立した形態で均一に分散している状態、複数個の粒子が相互に凝集してなる凝集粒子の形態で均一に分散している状態、これらの状態が共存している状態などのいずれでもよい。ただし、耐衝撃性が特に良好となる点において、少なくとも大半の多層構造重合体粒子が、 $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲内の粒子径を有する粒子の状態が熱可塑性ポリエステル系樹脂相中に均一に分散していることが好ましい。

【手続補正9】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0056

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0056】

実施例4

実施例2においてR-PET:TLの重量比を99.8:0.2から98.5:1.5に変更した以外は実施例1と同様にして、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物のペレットを製造し、熔融粘度測定および耐ドロウダウン性試験を行うとともに、射出成形機を用いて試験片を作製し各種試験を行った。得られた結果を下記の表1に示す。

【手続補正10】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0057

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0057】

実施例5

R-PETと1,3-PBOとTLとを99:0.5:0.5の重量比でドライブレンドしたものを二軸押出機に供給した以外は実施例1と同様にして、熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物のペレットを製造し、熔融粘度測定および耐ドロウダウン性試験を行うとともに、射出成形機を用いて試験片を作製し各種試験を行った。得られた結果を下記の表1に示す。